

Биологическая деградация белого фосфора: осуществимость и перспективы

© Миндубаев*⁺ Антон Зуфарович, Волошина Александра Дмитриевна
и Яхваров Дмитрий Григорьевич

Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.
Ул. Арбузова, 8. г. Казань, 420088. Республика Татарстан. Россия. E-mail: mindubaev@iopc.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: детоксикация, белый фосфор, биodeградация, токсичные отходы производств.

Аннотация

Обезвреживание белого фосфора является актуальной проблемой, затрагивающей охрану окружающей среды и здоровье населения. Несмотря на широкое промышленное (и, вопреки официальным запретам, военное) применение белого фосфора, принадлежность к первому классу опасности, эффективные методы детоксикации для него не найдены до сих пор. В представленном обзоре рассматриваются потенциальные возможности и первые результаты биологической деградации белого фосфора – эффективного и малоопасного метода, хорошо зарекомендовавшего себя на многих продуктах химической промышленности.

Содержание

Введение

1. Свойства элементарного фосфора
2. Токсикология белого фосфора
3. Воздействие на окружающую среду
4. Детоксикация белого фосфора: пути решения проблемы
5. Биологическая активность соединений восстановленного фосфора.
Элементарный фосфор в природе.

Введение

Белый фосфор (рис. 1) является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды [1-30]. Тем не менее, это вещество широко применяется в промышленности. Таким образом, не исключается попадание белого фосфора в окружающую среду.

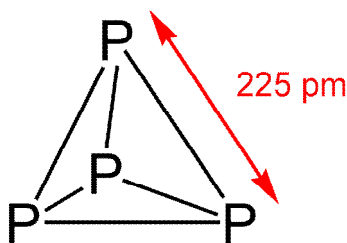


Рис. 1. Белый фосфор: внешний вид (слева) и структура белого фосфора (P₄) (справа) (материалы с сайта http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/58/Wei%C3%9Fer_Phosphor.JPG)

Достаточно вспомнить недавнюю экологическую катастрофу в Украине, где в результате железнодорожной аварии 16 июля 2007 года воспламенились цистерны с техническим фосфором [31]. Конвенцией по запрещению или ограничению применения конкретных видов обычного оружия, которые могут считаться наносящими чрезмерные повреждения или имеющими неизбирательное действие, от 1980 года, официально запрещено использование белого фосфора в военных целях, в качестве боезаряда снарядов и бомб.

Однако, положения этого документа постоянно нарушаются. В частности, существуют сведения о применении фосфорных зажигательных бомб американцами в Ираке.

В последние десятилетия одним из наиболее популярных и часто применяемых на практике методов обезвреживания промышленных, бытовых и сельскохозяйственных стоков, химического оружия и взрывчатых веществ, становится биодegradация [32-46], в ряде случаев приходящая на смену более ранним методам химической деструкции. Главная причина – сравнительная экологическая безвредность данного метода. Под воздействием ферментных систем адаптированных микроорганизмов токсичные отходы разлагаются в мягких условиях, без применения жестких химических и физических воздействий. Сами микроорганизмы-биодеструкторы не выдерживают конкуренции с исконной микрофлорой водоемов и почв, и вытесняются ею после ликвидации загрязнения и восстановления экологического баланса.

1. Свойства элементарного фосфора

Белый фосфор представляет собой простое вещество, аллотропную модификацию элементарного фосфора. Белый фосфор высокой чистоты представляет собой бесцветные кристаллы с сильным коэффициентом преломления света, внешне похожие на алмазы [47].

Плавится при 44.1 °С, кипит при 280.5 °С. Из всех аллотропных модификаций фосфора имеет наименьшую плотность (1.8 г/см³ при 20 °С). Кроме того, белый фосфор – самая химически активная и термодинамически нестабильная модификация фосфора. При хранении, особенно на свету, он постепенно полимеризуется в красный фосфор и темнеет. Технический белый фосфор (желтый фосфор) – аморфная, похожая на пчелиный воск масса желтоватого или светло-коричневого цвета, с характерным запахом чеснока.

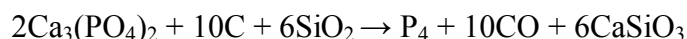
Содержит примеси красного фосфора и других веществ. В присутствии кислорода воздуха белый фосфор медленно окисляется практически без выделения тепла до оксида Р₂О₃. Окисление сопровождается слабым зеленоватым свечением (явление хемиллюминесценции) (рис. 2).

Белый фосфор чрезвычайно огнеопасен, горит ослепительно белым пламенем. Теплота сгорания белого фосфора составляет очень большую величину 24 000 Дж/г. Легко самовоспламеняется, особенно при механическом воздействии, например, трении.

Температура самовоспламенения белого фосфора всего 30 °С. Горение белого фосфора сопровождается выделением густого белого дыма, состоящего из частичек оксида фосфора Р₂О₅. Пятиокись фосфора, в свою очередь, является одним из самых гигроскопичных веществ, впитывает атмосферную влагу и образует туман из капелек ортофосфорной кислоты Н₃РО₄.

Формирование кислотного тумана делает случаи возгорания фосфора еще более опасными. С целью предотвратить окисление и возгорание, белый фосфор хранят под водой, с которой он практически не реагирует. Белый фосфор отлично растворим в сероуглероде (1300 г/л при 20 °С), плохо – в органических растворителях (в бензоле 26 г/л при 20 °С и 28.6 г/л при 25 °С, в хлороформе 25 г/л при 25 °С, в оливковом масле 12.5 г/л при 25 °С, в соляровом масле 12 г/л при 20 °С, в диэтиловом эфире 7 г/л при 20 °С и 9.8 г/л при 25 °С, в абсолютном этиловом спирте 2.5 г/л при 25 °С) и практически нерастворим в воде (0.0024 г/л при 15 °С, 0.0041 г/л при 25 °С) [48, 49].

Получают белый фосфор прокаливанием фосфатов со смесью кремнезема и угля (кокса) при 1600 °С без доступа воздуха. При этом происходит восстановление фосфата до элементарного фосфора углеродом:



Источником фосфата исторически служила выпаренная человеческая моча (из нее фосфор был впервые получен и описан как химический элемент), позднее – костная мука, фосфориты и апатиты [50].

При длительном нагревании без доступа воздуха или при жестком электромагнитном излучении белый фосфор полимеризуется и превращается в более термодинамически устойчивую аллотропную модификацию – красный фосфор (рис. 3). Он не является индивидуальным веществом: глубина окраски зависит от степени полимеризации и варьирует от пурпурной до фиолетовой. Красный фосфор представляет собой порошок, реже литые куски или правильные кристаллы. Плотность красного фосфора выше, чем у белого – около 2.4

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА: ОСУЩЕСТВИМОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ _____ 1-17 г/см³. Химически он значительно более инертный, не светится, не самовозгорается при температуре ниже 250 °С, однако медленно окисляется на воздухе, а гигроскопичные продукты окисления впитывают влагу – фосфор отсыревает при хранении.



Рис. 2. Фосфоресценция белого фосфора



Рис. 3. Белый (слева) и красный фосфор

Растворяется красный фосфор только в расплавленных металлах (свинец, висмут), его токсичность на три порядка ниже, чем у белого. При нагревании красный фосфор возгоняется и превращается в белый. То же самое происходит при механическом воздействии, например, трении – при «чирканьи» спичкой по обмазке спичечного коробка образуется белый фосфор, который и обуславливает возгорание [51, 52]. Помимо производства спичек, красный фосфор применяется как компонент ряда пластмасс, а также как восстановитель в органических синтезах.

При давлении 13 000 атмосфер и температуре 230 °С образуется черный фосфор, который в некотором смысле является «противоположностью» белого. Он имеет черный цвет, жирный на ощупь, внешне похож на графит. Черный фосфор термодинамически очень устойчив, не горит (возгорается при прокаливании в чистом кислороде при 400 °С), химически инертен, нетоксичен, является полупроводником (белый фосфор электрический ток не проводит). Плотность черного фосфора еще выше, и составляет 2.69 г/см³. Плавится черный фосфор при 1000 °С, под давлением 18·10⁵ Па. Сходство с графитом обусловлено одинаковой структурой – черный фосфор состоит из плоских высокомолекулярных чешуек, имеющих гексагональную структуру. Практического применения черный фосфор не находит.

Наконец, при давлении 1.25·10¹¹ Па образуется самая тяжелая аллотропная модификация фосфора с плотностью 3.83 г/см³ – металлический фосфор, с кубической кристаллической решеткой. Металлический фосфор представляет собой хрупкий металлоид серого цвета, с металлическим блеском, химически инертный, хороший проводник электрического тока.

2. Токсикология белого фосфора

Высочайшая химическая активность белого фосфора, обусловленная сильным напряжением связей в молекуле P₄, определяет его токсичность. Летальная доза белого фосфора для взрослого мужчины составляет всего 0.05-0.1 г. ПДК паров фосфора в воздухе производственных помещений – 0.03 мг/м³, что соответствует первому классу опасности по ГОСТ, временно допустимая концентрация в атмосферном воздухе – 0.0005 мг/м³, ПДК в питьевой воде – 0.0001 мг/л [1].

Хроническое отравление приводит к глубокой инвалидности. Наиболее известный симптом отравления белым фосфором – остеопороз, возникающий в результате нарушения кальций-фосфорного обмена [24].

При этом существенно снижается прочность и эластичность костной ткани, возникают боли в костях. Данные симптомы сопровождаются гиперфосфатемией – возрастанием уровня фосфата и ионов кальция в моче, т.е. необходимые организму элементы выделяются с мочой.

В тяжелых случаях остеопороз переходит в остеонекроз – отмирание костной ткани и образование свищей. В медицине существует термин «фосфорная челюсть» (“phossy jaw”), означающий разрушение нижней челюсти у человека при длительном контакте с фосфором (рис. 4).

В XIX и начале XX века «фосфорная челюсть» нередко встречалась у рабочих спичечных фабрик, вдыхавших пары белого фосфора [53]. В настоящее время данному заболеванию подвержены наркозависимые, употребляющие первитин и дезоморфин (в кустарном производстве этих препаратов применяется красный фосфор, частично переходящий в белый) [54].

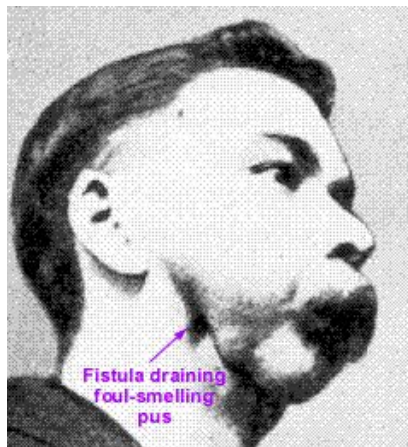


Рис. 4. Портрет рабочего спичечной фабрики с симптомами «фосфорной челюсти». Начало XX века (материалы с сайта lifeinthefastlane.com).

Другой симптом отравления белым фосфором – малокровие, наблюдаемое как у людей, так и у животных. Например, у уток крякв (*Anas platyrhynchos*) при пероральном введении белого фосфора в дозе 5.4 мг/кг живого веса (в виде раствора в кукурузном масле) происходили значительные изменения в активности сывороточных ферментов аспаратаминотрансферазы, аланинаминотрансферазы, лактатдегидрогеназы, в уровне неорганического фосфата, гемматокрита и гемоглобина. [7]. Также изменялся уровень общего белка крови, мочевой кислоты, креатинина, резко возрастал уровень лимфоцитов и тромбоцитов. У людей при отравлении белым фосфором наблюдается также гипогликемия [18].

Поражение печени является, пожалуй, одним из наиболее выраженных симптомов отравления белым фосфором. В работе филиппинских авторов [23] было проанализировано 15 случаев отравления фейерверками, содержащими желтый фосфор.

При этом исследовались связанные с ним острые гепатотоксические эффекты. У двух пациентов (13%) не было клинических и биохимических признаков повреждения печени, у четырех (27%) отмечались субклинические травмы печени, у пяти (33%) проявился различных степеней гепатоцеллюлярный некроз и холестаз, а в четырех случаях (27%) развилась мгновенная печеночная недостаточность.

При отравлении наблюдались такие симптомы, как желтуха, изменение активности трансаминаз и щелочной фосфатазы, более чем десятикратное увеличение аланинаминотрансферазы и тяжелые нарушения свертываемости крови. Метаболический ацидоз и гипогликемия были значительно связаны с смертностью ($p < 0.01$ и $p < 0.05$, соответственно).

Смертность составила 27%, подтверждая, что желтый фосфор является смертельно опасным при попадании в организм. По совершенно справедливому заключению авторов, бесконтрольное применение желтого фосфора в производстве фейерверков должно быть прекращено. В недавней работе [21] сообщается о случае с трехлетней девочкой, доставленной в больницу после случайного приема внутрь крысиного яда, содержащего 3% фосфора.

У пациентки не было симптомов в течение первых 48 часов. Позже появились симптомы печеночной недостаточности. К счастью, отравление оказалось сравнительно легким, и девочка была выписана через 14 дней. В работе [55] ставились эксперименты на крысах, показавшие эффект жирового перерождения печени и накопления в ней триглицеридов под влиянием белого фосфора. Согласно [16], белый фосфор является столь же сильным гепатотоксином, приводящим к жировой инфильтрации печени, как четыреххлористый углерод, алкоголь, этионин, пурамицин.

Помимо печени, поражаются и другие органы тела, богатые жиром – головной мозг, почки, сердце, селезенка [13], поскольку белый фосфор растворим в липидах. В статье [56] сообщается о дегенеративных изменениях в костном мозге молодой женщины, отравившейся фейерверком, состоящим из белого фосфора и хлората калия. Подобные фейерверки нередко используются самоубийцами [9]. Воздействие белого фосфора на миокард может приводить к очень быстрой, неожиданной для медперсонала смерти – подобные случаи описывались в госпиталях в годы войны во Вьетнаме [22], а позже – при отравлении детей фейерверками [19].

У молодняка крыс при воздействии белого фосфора наблюдаются нарушения развития, вызванные поражением метафиза трубчатых костей, аномалиями в костной и хрящевой ткани [57]. У взрослых крыс, в свою очередь, отмечаются нарушения репродуктивной функции [58].

На эмбрионах птиц белый фосфор продемонстрировал тератогенный эффект, а у взрослых самцов уток крякв – резкое снижение уровня тестостерона [2]. Влияние на репродукцию усугубляется избирательным накоплением белого фосфора в яичном желтке, наблюдавшемся как у домашних кур, так и в природных условиях – у серебристых чаек [10].

В клинике хронической интоксикации белым фосфором одно из центральных мест занимает патология нервной системы и высших психических функций, являющиеся ранними признаками поражения нервной системы, в первую очередь, глубинных структур мозга.

Неврологические проявления характеризуются развитием астеноневротического синдрома и синдрома вегетативной дистонии в сочетании с дисфункцией срединных неспецифических структур мозга, нередко сопровождающиеся с дисфункцией ассоциативных корковых полей.

Характерными признаками поражения этого уровня являются снижение уровня бодрствования, истощение, резкая утомляемость, рассеянность, расстройства кратковременной памяти, премоторный синдром [30].

Вдобавок ко всему перечисленному, белый фосфор вызывает ожоги при контакте с кожей и слизистыми оболочками. Вероятно, это вызвано тем, что белый фосфор окисляется на воздухе до кислотных оксидов, которые при контакте с влажным телом образуют фосфорную кислоту. Через пораженные покровы белый фосфор легче проникает в организм. При пероральном введении белого фосфора появляется типичный «синдром дымящихся испражнений» («smoking stool syndrome») [20].

Благодаря высочайшей токсичности белый фосфор применяется в качестве родентицида [20]. Несмотря на официальный запрет, белый фосфор используется в военных целях, для приготовления зажигательных смесей. Им начиняются гранаты, авиабомбы, артиллерийские снаряды (рис. 5).



Рис. 5. Испытание фосфорной бомбы американской авиацией на списанном броненосце Алабама. Сентябрь 1921 года (материал с сайта <http://my.redd.it.com>).

Исторически первыми применили белый фосфор как боевое вещество ирландские сепаратисты в XIX веке, используя для поджогов раствор P_4 в сероуглероде.

Однако, еще шире белый фосфор применяется в химической промышленности. Будучи чрезвычайно химически активным, он является сырьем для производства многих соединений (красный фосфор, треххлористый и пятихлористый фосфор, оксид фосфора V, ортофосфорная кислота, фосфиды металлов и фосфин, фосфорорганические соединения [59] и их многочис-

ленные производные), фейерверков, петард, сигнальных ракет, дымообразующих составов, в спичечной промышленности, в бумажной промышленности, в производстве пластмасс, в металлургии. Любопытно, что в конце XIX века предпринимались попытки применения белого фосфора в качестве лекарственного препарата [60] для лечения рахита и других деформаций костей.

Поскольку любой яд – лекарство, в этом направлении были даже достигнуты успехи, однако вред от данного препарата значительно превосходил пользу, поэтому от него отказались. В производстве спичек белый фосфор использовался вплоть до 1906 года.

26 Сентября этого года была принята Бернская конвенция, запрещающая использование белого фосфора: после ее подписания спичечные головки стали изготавливать на основе красного фосфора, значительно менее токсичного и огнеопасного. Таким образом, опасность белого фосфора в быту почти целиком устранена. Однако риск аварий на промышленных предприятиях и транспортных путях сохраняется.

16 Июля 2007 г. в 16 ч 55 мин на 12-м километре перегона Ожидов-Красное Львовской железной дороги произошла крупная авария товарного поезда. Эшелон в составе 58 вагонов следовал из Казахстана в Польшу транзитом через Россию и Украину. 15 цистерн товарного эшелона содержали желтый фосфор.

С рельсов сошли только цистерны с фосфором. В момент аварии была нарушена герметизация шести цистерн, из которых стал выливаться горящий жидкий фосфор (рис. 6).

В день аварии температура воздуха в тени достигала 40 °С. Температура рельсовых путей на солнце была равна 50 °С, что выше допустимой нормы на семь градусов.

Внутри цистерн температура была выше уровня самовоспламенения фосфора (34 °С) и превращения его в жидкое состояние (44.1 °С).

В заявлении экс-министра транспорта Украины 20 июля прозвучало: «Халатно проигнорированы инструкции по температурному режиму перевозки опасных грузов. Желтый фосфор в летний период можно перевозить только в ночное время».

Кроме того, организаторы транспортировки понадеялись на защитное действие одной герметизации и не оборудовали в цистернах систему охлаждения [31].



Рис. 6. Ликвидация возгорания желтого фосфора на Львовской железной дороге (материалы с сайта <http://sinya-ptiza.livejournal.com/20522.html>)

Ранее лидером по производству желтого фосфора являлся Казахстан. Впоследствии эту нишу прочно заняли китайские производители. Именно в КНР на крупнейшем заводе по производству желтого фосфора в начале 2007 года произошел взрыв. Взорвалась 100-тонная печь для получения желтого фосфора. Впрочем, аварию удалось быстро ликвидировать.

В 2004 году, в Ставрополе в результате разгерметизации выброшенной на свалку металлической бочки, произошло возгорание и выброс 50 кг желтого фосфора. Тогда обошлось без жертв, но продуктами горения фосфора был заражен участок местности площадью около 700 квадратных метров. Пожар тушили в течение нескольких дней.

С проблемой утилизации желтого фосфора в свое время столкнулась Украина. На территории Славянского содового завода скопилось 420 тонн фосфорного шлама, который остался с 1996 года после производственной деятельности обанкротившегося предприятия [61].

По мнению доктора медицинских наук, заведующего лабораторией гигиены почвы и отходов Института гигиены и медицинской экологии Украины, В. Станкевича, фосфор нужно перевозить с такими же мерами предосторожности, как и ядерные отходы [62]. Из этого, безусловно, следует необходимость поиска новых, более эффективных способов обезвреживания такого опасного технологического продукта, как белый фосфор.

3. Воздействие на окружающую среду

Чрезвычайно низкая растворимость белого фосфора в воде является препятствием на пути его эффективной детоксикации. В водной среде он образует суспензию, частицы которой взаимодействуют с окислителями только поверхностью, покрываясь пассивирующей пленкой из полифосфата (рис. 7) [48, 63, 64]. Согласно расчетам, период полураспада частиц белого фосфора в анаэробных условиях донных отложений может достигать 10 000 лет [65]!

Сточные воды с предприятий, производящих или потребляющих белый фосфор, в англоязычной литературе даже получили отдельное наименование – «фосфорные воды» («phossy water»), что свидетельствует о значении проблемы их обезвреживания. Содержание основного загрязнителя в «phossy water» не должно превышать двух частей на миллион [66], однако эта величина кажется исчезающе малой только на первый взгляд. Следует помнить о том, что белый фосфор относится к веществам самого высокого класса опасности.

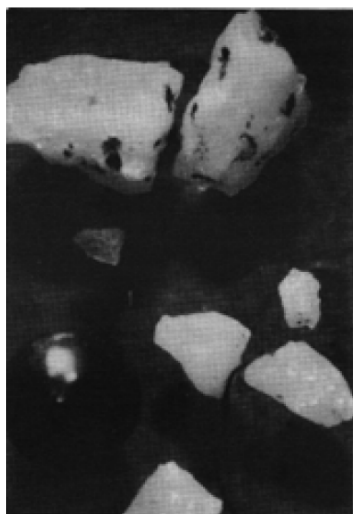


Рис. 7. Частицы белого фосфора, извлеченные в 1994 году из донного ила Орлиной реки (Аляска, окрестности военного полигона США) ([48])

Единственный метод детоксикации белого фосфора, известный в настоящее время – его окисление до ортофосфорной кислоты раствором медного купороса: масштабы применения этого метода ограничены по причине высокой стоимости и токсичности медьсодержащих препаратов.

В работе [6] сообщается о естественной детоксикации белого фосфора в почве, однако авторы предполагают абиотическое окисление: исследования проводились на щелочных почвах пустыни Мохаве, а в щелочной среде белый фосфор нестабилен даже в отсутствие кислорода. Эффективные методы очистки стоков от белого фосфора до сих пор не созданы.

Самые сильные загрязнения происходят в окрестностях военных полигонов США [7], где меры очистки не принимаются вообще. Гидрофобность белого фосфора сочетается с высокой липофильностью. Это свойство делает его еще более опасным, поскольку белый фосфор легко накапливается в жировой ткани, богатых жиром органах и кожных покровах.

Особенно страдают от загрязнения данным веществом водоплавающие птицы – утки и лебеди, поскольку белый фосфор проникает в их организм из водной среды во время кормежки. Кроме того, водоплавающие птицы накапливают в организме много жира [1, 3, 67].

В организм хищных птиц белый фосфор также проникает с пищей, и зачастую накапливается в летальных концентрациях [3-7, 68]. Также белый фосфор обнаружен в организме морских и пресноводных рыб – в мышечной ткани и печени трески, сёмги, американского гольца [69-72], во внутренних органах лобстера [2, 73], в желудочно-кишечном тракте овец и диких овцебыков, получивших серьезное отравление на пастбище вблизи военного объекта Нѣркнн (Норвегия) [12, 14].

4. Детоксикация белого фосфора: пути решения проблемы

По названным выше причинам приобрели актуальность разработки методов детоксикации P_4 , которые можно использовать крупномасштабно – недорогих и без использования токсичных реагентов.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется разработке процессов эффективной очистки шламов, содержащих белый фосфор, в природных средах.

Высокоэффективной альтернативой традиционным методам окисления белого фосфора выступает электрохимический способ, заключающийся в использовании комплексов переходных металлов для активации и трансформации молекулы белого фосфора в практически полезные фосфорорганические соединения [74].

Однако данный способ требует использования органических растворителей, в которых растворимость белого фосфора хорошая. Применение растворителей, в свою очередь, приводит к удорожанию процесса и возрастанию угрозы загрязнения окружающей среды.

Известен способ [75] извлечения белого фосфора из шлама путем добавления окислителя – хромовой кислоты. Шлам, состоящий из воды, белого фосфора (свыше 5%) и примесей, нагревают до температуры выше точки плавления белого фосфора (приблизительно 55-75 °С).

Затем вносят водную хромовую кислоту концентрацией 3-4%. Смесь перемешивают до образования непрерывной фазы белого фосфора. Суть подхода заключается в том, что хромовая кислота окисляет поверхностную пленку на поверхности дисперсных частиц белого фосфора, несущую электрический заряд, и способствует их коагуляции в непрерывную фазу.

Осевший слой фосфора замораживают и отделяют фильтрованием или центрифугированием. Однако данный метод очистки не эффективен в случае низких концентраций белого фосфора в среде. Известен способ [76], аналогичный вышеуказанному, но усовершенствованный удалением избытка хромовой кислоты добавлением восстановителя – сульфата железа II.

Известен также способ [77] извлечения белого фосфора из шлама путем добавления полифосфатов щелочных металлов (аммония) со степенью полимеризации 2-32 в количестве от 1 до 20 % масс. Суть подхода заключается в использовании поверхностной активности полифосфатов для коагуляции дисперсных частиц белого фосфора в непрерывную фазу, которая не смешивается с водой и имеет более высокую плотность (оседает на дно), благодаря чему легко отделяется от воды. Согласно указаниям автора, способ позволяет выделять из шлама элементный фосфор чистотой свыше 99%. Однако вышеупомянутые способы могут применяться только при высоких концентрациях белого фосфора в шламе – не ниже 5%. Кроме того, после их применения в стоках остаются следы фосфора, представляющие опасность для окружающей среды.

В работе [78] описана ликвидация белого фосфора в загрязненной воде путем барботирования с озоном. P_4 при этом окисляется до фосфата (в работе сообщалось об осаждении фосфата кальция как продукта детоксикации).

У [79] в качестве окислителя использовался не озон, а смесь серной и азотной кислот. В патенте [80] описан метод очистки ила от фосфора при помощи нагрева до температуры кипения: белый фосфор при этом улетучивается и в ряде случаев может быть собран для повторного применения.

В работе [81] предлагается для извлечения гидрофобных частиц белого фосфора из ила очистных сооружений применять флотацию с органической фазой (керосин, олеиновая кислота, *n*-алкиламины). В патенте [82] для отделения частиц белого фосфора от частиц ила или грунта предлагается использовать сепаратор, сортирующий частицы по плотности.

Авторы патента [83] предлагают отстаивать горячую (с технологической линии) сточную воду в прудах. По мере остывания воды белый фосфор затвердевает в виде сферических частиц, которые оседают на дно пруда и накапливаются там. После определенного количества циклов смены воды, белый фосфор можно извлекать из пруда различными способами.

Наконец, в статье [84] шлам, содержащий белый фосфор, предлагается сжигать в электропечи.

Все предлагаемые методы наряду с очевидными достоинствами имеют ряд недостатков: требуют внесения токсичных окислителей (экологическая угроза), либо значительных энергозатрат. Биологическая деградация белого фосфора – новый подход, не требующий отмены других методов детоксикации. Он способен дополнить их, поскольку позволяет обезврежи-

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА: ОСУЩЕСТВИМОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ _____ 1-17
вать белый фосфор в следовой концентрации без применения опасных химикатов и жестких физических (температура, электрический ток, ультразвук и проч.) воздействий.

Данный метод, например, может использоваться для илов и шламов после извлечения (рециклинга) значительной части содержащегося в них P_4 .

Главные преимущества метода – простота разрабатываемой технологии в использовании, дешевизна, экологическая безопасность. Реализация метода внесет вклад в развитие биотехнологии в целом, поскольку проект направлен в новое для нее направление. Следует также учитывать параллельный вклад в фундаментальное научное знание, поскольку метаболизм белого фосфора до сих пор практически не изучен.

Еще ранее 1985 года велись исследования биодegradации белого фосфора микроорганизмами в анаэробных условиях. Однако авторы исследования [65] в своей работе, содержащей интересные данные по биодegradации соединений фосфора различных степеней окисления и биологическому восстановлению фосфата, пришли к заключению об отсутствии роста микробной биомассы в присутствии белого фосфора и трансформации последнего в менее токсичные соединения.

То же самое заключение сделано ими и в отношении красного фосфора. Тем не менее, авторы постулируют абиогенную дegradацию белого и красного фосфора, с последующей микробиологической редукцией токсичных полупродуктов распада, т.е. признают участие микрофлоры в процессе детоксикации.

Известны попытки применения элементного (белого и красного) фосфора в качестве фосфорного удобрения [85, 86], но без большого успеха. Между тем, у элемента фосфора есть уникальное качество: будучи сильнейшим ядом в виде простого вещества, в окисленном состоянии (фосфорная кислота и ее производные) он абсолютно необходим для всех форм жизни, являясь биогенным макроэлементом.

Например, в обзоре [87] дана информация о том, что вся биомасса Земли состоит из фосфора на 3% в пересчете на сухой вес! И это при том, что фосфор – достаточно редкий элемент, его содержание в земной коре составляет всего 0.12%. То есть живое вещество интенсивно его накапливает. Фосфатные группы присутствуют в «молекулах жизни» ДНК и РНК, «энергетической валюте» клетки АТФ, фосфолипидах, множестве сигнальных молекул и короткоживущих интермедиатов, в клеточных стенках многих бактерий, из них состоят костная ткань и дентин позвоночных.

По этой причине возрастает и роль фосфорных удобрений в сельском хозяйстве. С учетом этого, перспективы биодegradации белого фосфора велики. Именно это предположение послужило началом цикла работ по биологической дegradации белого фосфора, проводящегося в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН [88-91].

5. Биологическая активность соединений восстановленного фосфора. Элементный фосфор в природе.

С незапамятных времен известно явление, получившее название «болотные огни» – самовозгорание насыщенного метаном болотного газа, образующегося в результате жизнедеятельности анаэробной микрофлоры донных иловых отложений.

Причиной самовозгорания является примесь летучих соединений фосфора – фосфина, метилфосфина и дифосфина, образующихся в результате анаэробного фосфатного дыхания – биохимического восстановления ортофосфата (фосфор в степени окисления +5) до фосфина (фосфор в степени окисления –3) [92-97].

Логично предположить, что восстановление фосфата должно происходить через промежуточное соединение со степенью окисления 0, которое как раз соответствует элементному фосфору.

Во всяком случае, родственные биохимические процессы взаимопревращения сульфата и сульфида протекают с образованием элементной серы в качестве промежуточного продукта [98], которая накапливается в бактериальной культуре в виде наноразмерных гранул. Таким образом, существуют теоретические предпосылки для микробиологического восстановления белого фосфора. На практике реализация этого метаболического пути затрудняется чрезвычайной токсичностью P_4 .

В монографии [99], посвященной метаболизму пестицидов, приводится любопытное наблюдение сходства симптомов отравления белым фосфором и фосфином.

Авторы предполагают, что отравление вызывает именно фосфин, являющийся метаболитом белого фосфора (одним из симптомов отравления является исходящий от пострадавшего запах чеснока, обусловленный фосфином). Фосфин PH_3 чрезвычайно ядовит, используется в сельском хозяйстве в качестве фумиганта.

Еще более токсичен экстремально химически активный фосфиноксид H_3PO , который, согласно [100] является первым метаболитом фосфина, и, согласно высказанному в работе предположению, является ключом к его токсическим свойствам для аэробных организмов (анаэробы менее чувствительны к фосфину).

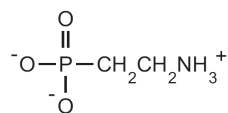
В тканях насекомых и нематод при отравлении фосфином, поднимается уровень фосфорноватистой и фосфористой кислот, образующихся при окислении фосфиноксида [100]. Таким образом, первые (но еще не проверенные) выводы о метаболизме белого фосфора делать уже можно.

Из данных, приведенных в литературных источниках, известно, что фосфин PH_3 [100] и гипофосфиты общей формулы H_2PO_2^- [102-104] являются эффективными бактерицидными средствами. Причиной является структурное сходство гипофосфита с формиатом, приводящее к блокировке метаболических путей, включающих формиат.

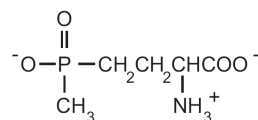
Между тем, фосфиты HPO_3^{2-} [105] и ряд фосфонатов $\text{H}_2\text{PO}_3\text{R}$, где R – органический радикал [106], сравнительно легко метаболизируются бактериями. Сульфатредуцирующая бактерия *Desulfotignum phosphitoxidans* sp. Nov., например, сопрягает процесс восстановления сульфата с окислением фосфита, выделяющегося гидротермальным источником, до фосфата.

До 1959 года предполагалось, что фосфорорганические соединения как класс, не встречаются в природе. Открытие первого природного фосфоната стало сенсацией.

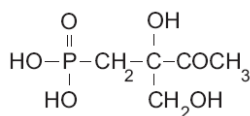
И в настоящее время фосфорорганические вещества биологического происхождения считаются раритетами, хотя описано достаточное их количество [87, 107-109]. Большинство из них являются антибиотиками.



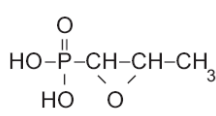
Aminoethylphosphonate



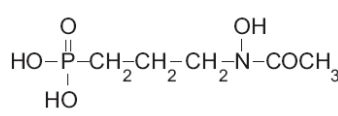
Phosphinothricin



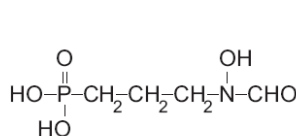
Phosphonothrixin



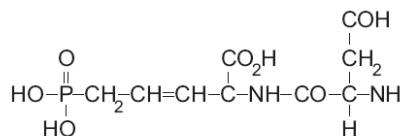
Fosfomycin



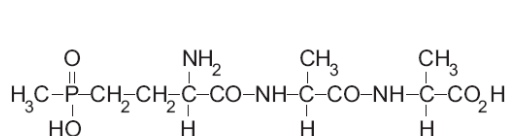
FR-900098



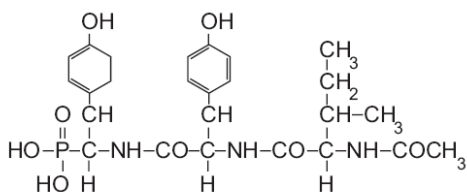
Fosmidomycin



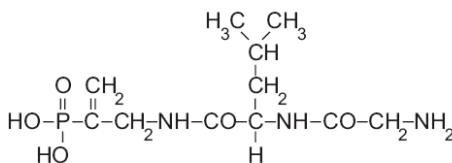
Plumbemycin



Phosphinothricin tripeptide (PTT)



K-26



A53868

Рис. 8. Природные фосфорорганические соединения, по [87]

По химической природе это в основном фосфонаты (например, фосфомицин, цилиатин), значительно реже – фосфинаты (аминокислота фосфинотрицин) (рис. 8).

Исключительно редкими являются природные фосфинаты со связями Н-Р-С, например, метаболиты *Streptomyces hygroscopicus* [110]. Несмотря на присущую практически всей фосфорорганике высокую (в ряде случаев высочайшую) токсичность, этот класс соединений достаточно эффективно разлагается микрофлорой до неорганического фосфата.

Для этого микроорганизмы имеют целый арсенал специальных ферментов – фосфоногидролаз, фосфонатаз, С-Р лиаз [87].

Будучи биогенным элементом, фосфор в биосфере Земли включен в биогеохимический круговорот, именуемый в англоязычной литературе “phosphorus recycling”. Пожалуй, никто не охарактеризовал круговорот фосфора в природе лучше, чем выдающийся русский ученый, профессор Самойлов Я.В.:

«Фосфор наших фосфоритовых месторождений – биохимического происхождения. Из апатита – минерала, в котором первоначально заключен почти целиком весь фосфор литосферы, элемент этот переходит в тело растений, из растений – в тело животных, которые являются истинными концентраторами фосфора. Пройдя через ряд животных тел, фосфор, наконец, выпадает из биохимического цикла и вновь возвращается в мир минеральный. При определенных физико-географических условиях в море происходят массовая гибель животных организмов и скопление их тел на дне морском, а скопления эти приводят к образованию фосфоритовых месторождений в осадочных отложениях. Наши фосфориты – биолиты, и если бы можно было шаг за шагом повернуть весь ход испытанных нашими фосфоритами перемещений в обратную сторону, то образцы, заполняющие наши музеи, зашевелились бы...» [50].

Впрочем, исследования последних лет значительно расширили наши представления о круговороте фосфора. Выяснилось, что в него вступают не только фосфаты, но и фосфин, гипофосфиты, фосфиты, природные и антропогенные тиофосфаты, фторфосфаты, фосфорамиды, фосфорорганические соединения [111].

Если до последнего времени считалось аксиомой, что круговорот фосфора происходит только в литосфере и гидросфере, не затрагивая атмосферу, то теперь известно, что в виде фосфина фосфор в значительных количествах содержится и в воздухе. Таким образом, в круговорот включен весь фосфор Земли.

За исключением элементного фосфора, о метаболизме которого почти ничего не известно. В некотором смысле, элементный фосфор остается «слабым звеном» круговорота. Поэтому осуществление биологической деградации элементного фосфора, с перспективой применения ее на практике, без сомнения, является важной задачей, затрагивающей охрану окружающей среды.

В литературных источниках не удалось найти сведения о присутствии элементного фосфора в природе.

Соответственно, трудно ожидать наличия у живых клеток сформировавшихся эволюционно механизмов защиты от этого токсиканта. Однако в ряде работ высказывается предположение о присутствии элементного фосфора на ранних этапах формирования Земли, до появления в ее атмосфере молекулярного кислорода [112]; как раз в этот период происходило формирование анаэробных микроорганизмов. Метеориты содержат элементный фосфор и фосфиды металлов, но не фосфаты, типичные только для современной Земли [113].

В статье [114] сообщается о присутствии следов элементного фосфора в вулканических газах. Предполагается, что красноватый цвет атмосферы планет гигантов Юпитера и Сатурна определяется взвешенными частицами красного фосфора, образующегося из фосфина при фотолизе солнечным ультрафиолетом.

Особенно высоким содержанием красного фосфора отличается знаменитое Большое Красное Пятно Юпитера, представляющее собой гигантский и чрезвычайно устойчивый антициклон [115-118].

Теоретически тот же самый процесс может протекать в атмосфере Земли, однако в присутствии кислорода фосфин и большинство аллотропных модификаций фосфора неустойчивы и не накапливаются. Известной химической реакцией является распад дифосфина в

анаэробных условиях до фосфина и элементарного фосфора [51]. Между тем, дифосфин является одним из продуктов бактериального фосфатного дыхания [119, 120].

Кроме этого, в природе широко распространены процессы микробиологического окисления летучих водородных соединений – например, сероводорода до элементарной серы серными бактериями [121]. Аналогично, бактерии могут окислять фосфин до элементарного фосфора.

Теоретически можно предположить присутствие следовых количеств элементарного фосфора в местах возникновения болотных огней и самовозгорающихся свалочных газов.

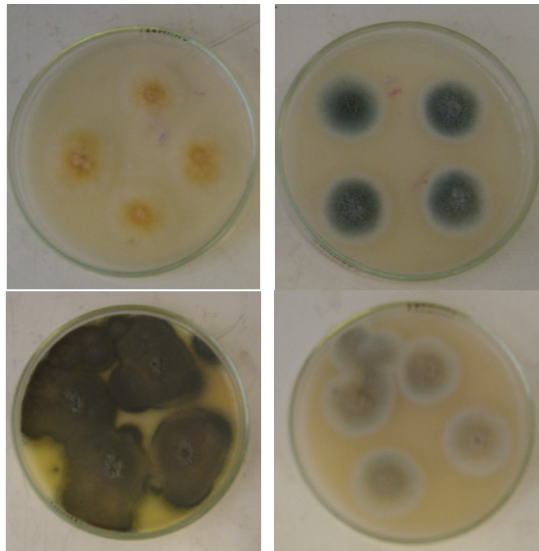


Рис. 9. Культуры стрептомицетов, выращенные из осадков сточных вод с добавлением белого фосфора (по [91])

Кроме того, в связи с вышесказанным ставится фундаментальный вопрос – может ли элементарный фосфор синтезироваться микроорганизмами как звено круговорота фосфора? Хотя бы в качестве короткоживущего интермедиата? Чем больше мы углубляемся в биохимию, тем больше вероятность утвердительного ответа – достаточно вспомнить ряд примеров, приведенных в представленных литературных источниках [32-41].

Таким образом, вполне возможно, что историческое «знакомство» анаэробной микрофлоры с элементарным фосфором уже состоялось. Если это действительно соответствует истине, то задача биологической детоксикации белого фосфора оказывается вполне решаемой.

И первые попытки решить ее были предприняты в цикле недавних работ [88-91]. Коллективу авторов удалось выделить из осадков сточных вод, в которые добавлялась суспензия белого фосфора, культуры стрептомицетов, переносящие концентрации белого фосфора вплоть до 0.1 % по массе (рис. 9).

При помощи метода ЯМР ^{31}P авторам удалось показать последовательное снижение концентрации белого фосфора в субстратах по мере развития и адаптации микробного сообщества.

Заключение

После анализа литературных источников, посвященных биодegradации и метаболическим путям самых разнообразных групп организмов (в первую очередь, конечно же, микроорганизмов), неизбежно напрашивается вывод о том, что практически все разнообразие химических веществ в той или иной степени представлено в биосфере, и может ею утилизироваться. Поэтому, несмотря на отсутствие достоверных сведений о биодegradации белого фосфора в литературных источниках (вызванное либо отсутствием результатов, либо из соображений секретности), по аналогии с другими, успешными примерами биологического расщепления самых токсичных веществ, работы в данном направлении следует признать перспективными. Тем более, что первые обнадеживающие результаты, не имеющие аналогов в доступной литературе, уже есть в наличии.

Литература

- [1] Toxicological profil for white phosphorus. *U.S. Department of health and human services. USA. 1997.* P.248.
- [2] S.L. Vann, D.W. Sparling, M.A. Ottinger. Effects of white phosphorus on mallard reproduction. *Environmental Toxicology and Chemistry.* **2000.** Vol.19. No.10. P.2525-2531.
- [3] B.D. Roebuck, S.-I. Nam, D.L. Macmillan, K.J. Baumgartner, M.E. Walsh. Toxicology of white phosphorus (P₄) to ducks and risk for their predators: effects of particle size. *Environmental Toxicology and Chemistry.* **1998.** Vol.17. No.3. P.511-518.
- [4] D.W. Sparling, N.E. Federoff. Secondary poisoning of kestrels by white Phosphorus. *Ecotoxicology.* **1997.** Vol.6. No.4. P.239-247.

- [5] C.H. Racine, M.E. Walsh, B.D. Roebuck, C.M. Collins, D. Calkins, L. Reitsma, P. Buchli, G. Goldfarb. White Phosphorus Poisoning of Waterfowl in an Alaskan Salt Marsh. *Journal of Wildlife Diseases*. **1992**. Vol.28. No.4. P.669-673.
- [6] H.L. Bohn, G.V. Johnson, J.H. Cliff. Detoxification of White Phosphorus in Soil. *J. Agr. Food chem*. **1970**. Vol.18. No.6. P.1172-1173.
- [7] D.W. Sparling, D. Day, P. Klein. Acute Toxicity and Sublethal Effects of White Phosphorus in Mute Swans, *Cygnus olor*. *Environmental Contamination and Toxicology*. **1999**. Vol.36. P.316- 322.
- [8] D.W. Sparling. White Phosphorus At Eagle River Flats, Alaska. *Handbook of Ecotoxicology, Second Edition A Case History Of Waterfowl Mortality. Section III, Chapter 27. CRC Press LLC*. **2003**. P.1-19.
- [9] F. Gonzalez-Andrade, Q.D. Sanchez, B. Martinez-Jarreta, J. Borja. Acute exposure to white phosphorus: a topical problem in Ecuador (South America), *Legal Medicine*. **2002**. Vol.4. No.3. P.187-192.
- [10] S.-I. Nam, D.L. Macmillan, B.D. Roebuck. The translocation of white phosphorus from hen (*Gallus domesticus*) to egg. *Environmental toxicology and chemistry*. **1996**. Vol.15. No.9. P.1564-1569.
- [11] O. Santos, J.C. Restrepo, L. Velásquez, J. Castaño, G. Correa, E. Sepúlveda, N. Yepes, S. Hoyos, C. Guzmán, G. Osorio, A. Cárdenas. Acute liver failure due to white phosphorus ingestion. *Ann. Hepatol*. **2009**. Vol.8. No.2. P.162-165.
- [12] Ø.A. Voie, A. Johnsen, A. Strømseng, K.S. Longva. Environmental risk assessment of white phosphorus from the use of munitions. *Sci. Total Environ*. **2010**. Vol.408. No.8. P.1833-1841.
- [13] M. Taskesen, S. Adıguzel. A rare cause of poisoning in childhood: yellow phosphorus. *J. Emerg. Med*. **2012**. Vol.43. No.2. P.270-272.
- [14] G. Steinheim, Ø.A. Voie, K.S. Longva, T. Ådnøy, Ø. Holand. Sheep show partial avoidance of water contaminated with white phosphorus. *Acta Agriculturae Scand., Section*. **2011**. Vol.61. No.1. P.60-63.
- [15] D. Burrows, J.C. Dacre. Mammalian Toxicology and Toxicity to Aquatic Organisms of White Phosphorus and "Phossy Water", A Waterborne Munitions Manufacturing Waste Pollutant. *A Literature Evaluation. Defense Technical Information Center*. **1973**. P.52.
- [16] A. Seakins, D.S. Robinson. Changes associated with the production of fatty livers by white phosphorus and by ethanol in the rat. *Biochem J*. **1964**. Vol.92. No.2. P.308-312.
- [17] R.C. Talley, J.W. Linhart, A.J. Trevino, L. Moore, B.M. Beller. Acute elemental phosphorus poisoning in man: Cardiovascular toxicity. *American Heart Journal*. **1972**. Vol.84. No.1. P.139-140.
- [18] F.A. Fahim, M. El-Sabbagh, N.A. Saleh, U.S. Sallam. Biochemical changes associated with acute phosphorus poisoning (in humans). *General Pharmacology: The Vascular System*. **1990**. Vol.21. No.6. P.899-904.
- [19] M. Ates, A. Dirican, D. Ozgor, C. Aydin, B. Isik, C. Ara, M. Yilmaz, M.A. Selimoglu, C. Kayaalp, S. Yilmaz. Living Donor Liver Transplantation for Acute Liver Failure in Pediatric Patients Caused by the Ingestion of Fireworks Containing Yellow Phosphorus *Liver transplantation*. **2011**. Vol.17. No.11. P.1286-1291.
- [20] F.A. Simon, L.K. Pickering. Acute yellow phosphorus poisoning. "Smoking stool syndrome". *JAMA*. **1976**. Vol.235. No.13. P.1343-1344.
- [21] A. Mauskar, K. Mehta, L. Nagotkar, P. Shanbag. Acute hepatic failure due to yellow phosphorus ingestion. *Indian J Pharmacol*. **2011**. Vol.43. No.3. P.355-356.
- [22] T.E. Bowen, T.J. Whelan, T.G. Nelson. Sudden Death after Phosphorus Burns: Experimental Observations of Hypocalcemia, Hyperphosphatemia and Electrocardiographic Abnormalities Following Production of a Standard White Phosphorus Burn. *Ann. Surg*. **1971**. Vol.174. No.5. P.779-784.
- [23] O.U. Fernandez, L.L. Canizares. Acute hepatotoxicity from ingestion of yellow phosphorus-containing fireworks. *J Clin Gastroenterol*. **1995**. Vol.21. No.2. P.139-42.
- [24] Вербовой А.Ф. Состояние костной ткани и кальций-фосфорного обмена у рабочих фосфорного производства. *Казанский медицинский журнал*. **2002**. Т.83. №5. С.147-150.
- [25] Вербовой А.Ф. Показатели фосфорно-кальциевого обмена и плотность костной ткани у работающих на производстве фосфора. *Остеопороз и остеопатии*. **1999**. Вып.4. С.11-13.
- [26] Амиров Д.Л. Комплексное лечение гнойно-воспалительных заболеваний мягких тканей у рабочих фосфорного производства: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук: 14.00.27. *Бишкек: б. и.* **1993**. 24с.
- [27] Горблянский Ю.Ю. Клиника, диагностика и лечение токсико-химического бронхита у рабочих фосфорного производства: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора медицинских наук: 14.00.05. *Алматы: б. и.* **1994**. 48с.
- [28] Козловский В.А. Вопросы гигиены труда, токсикологии, клиники и профилактики интоксикации элементарным фосфором и его неорганическими соединениями: Аналитический обзор. *Алма-Ата. КазНИИНТИ*. **1990**. 79с.

- [29] Рахматуллин Ю.Я. Хирургическое лечение больных желчнокаменной болезнью на фоне хронического воздействия фосфора: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата медицинских наук: 14.00.27. Алматы: б. и. **1993**. 23с.
- [30] Тубанова М.А. Состояние высших психических функций при хронической интоксикации неорганическими соединениями фосфора: диссертация на соискание ученой степени кандидата медицинских наук: 14.00.13. Алматы: б. и. **1999**. 104с.
- [31] Бадюгин И.С. Зажигательные и токсические свойства фосфора. Уроки Львовской аварии. *Военно-медицинский журнал*. **2009**. Т.330. №9. С.20-26.
- [32] A.S. Mogensen, J. Dolfing, F. Haagensen, B.K. Ahring. Potential for Anaerobic Conversion of Xenobiotics. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*. **2003**. Vol.82. P.69-134.
- [33] A.H. Neilson, A.-S. Allard. Environmental Degradation and Transformation of Organic Chemicals. *CRC Press, Taylor & Francis Group, New York*. **2007**. P.710.
- [34] M.A. Kertesz, A.M. Cook, T. Leisinger. Microbial metabolism of sulfur and phosphorus-containing xenobiotics. *FEMS Microbiology Reviews*. **1994**. Vol.15. No.2-3. P.195-215.
- [35] P.-G. Rieger, H.-M. Meier, M. Gerle, U. Vogt, T. Groth, H.-J. Knackmuss. Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *Journal of Biotechnology*. **2002**. Vol.94. No.14. P.101-123.
- [36] B. Beek, S. Böhlting, C. Franke, U. Jöhncke, G. Studinger, E. Thumm. Biodegradation and Persistence. *The Handbook of Environmental Chemistry*. **2001**. Vol.2K. P.320.
- [37] C. Zhang, G.N. Bennett. Biodegradation of xenobiotics by anaerobic bacteria. *Appl Microbiol Biotechnol*. **2005**. Vol.67. No.5. P.600-618.
- [38] V.G. Khomenkov, A.B. Shevelev, V.G. Zhukov, N.A. Zagustina, A.M. Bezborodov, V.O. Popov. Organization of Metabolic Pathways and Molecular-Genetic Mechanisms of Xenobiotic Degradation in Microorganisms: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology*. **2008**. Vol.44. No.2. P.117-135. Original Russian Text: V.G. Khomenkov, A.B. Shevelev, V.G. Zhukov, N.A. Zagustina, A.M. Bezborodov, V.O. Popov. *Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya*. **2008**. Vol.44. No.2. P.133-152.
- [39] L.P. Wackett. The Metabolic Pathways of Biodegradation. *Prokaryotes*. **2006**. Vol.2. P.956-968.
- [40] R.U. Meckenstock, B. Morasch, C. Griebler, H.H. Richnow. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*. **2004**. Vol.75. No.3-4. P.215-255.
- [41] H. Singh. Mycoremediation Fungal Bioremediation. *Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey*. **2006**. P.592.
- [42] Ашихмина Т.Я. Состояние и проблемы обеспечения экологической безопасности хранения и уничтожения химического оружия. *Бутлеровские сообщения*. **2007**. Т.12. №4. С.18-32.
- [43] Винтер М.В., Дедюхина Э.Г., Крыницкая А.Ю. Отходы производства биодизельного топлива как субстрат для культивирования грибов *Mortierella alpina*. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.26. №9. С.83-87.
- [44] Иванова М.А., Чикина Н.С., Зенитова Л.А. Ликвидация нефтяных загрязнений. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.29. №3. С.1-12.
- [45] Бабкина О.В., Алексеенко К.В., Новиков В.Т., Кучина О.К. Особенности синтеза биодegradуемых полигликолидидактидов. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.32. №12. С.31-34.
- [46] Кривенко И.В., Наместников В.В. Анализ способов очистки сточных вод в производстве нитратцеллюлозных энергетических материалов. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.26. №9. С.55-66.
- [47] Зефилов Н.С., Кулов Н.Н., Золотов Ю.А., Кабанов В.А., Колечиц И.В., Колотыркин Я.М., Коптюг В.А., Кутепов А.М., Малюсов В.А., Нефедов О.М., Тальрозе В.Л., Спирин А.С., Степанов Н.Ф., Шолле В.Д., Ягодин Г.А. Химическая энциклопедия. *Редакторы: Изд. Большая российская энциклопедия*. **1998**. Т.5. ТРИ-ЯТР. 783с.
- [48] M.E. Walsh, C.M. Collins, C. Racine. Persistence of White Phosphorus Particles in Sediment. *Cold Regions Research and Engineering Lab Hanover NH*. **1995**. P.51.
- [49] Y.B. Rivera, T. Olin, R.M. Bricks. Summary and Evaluation for White Phosphorus. *A Literature Remediation: Review. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. Technical Report IRRP-96-7*. **1996**. P.61.
- [50] Крицман В.А. Книга для чтения по неорганической химии. *Москва. Просвещение*. **1993**. ч.2. с.189. Синюков В.В. Новелла о фосфоре. С.49-54. Необыкновенная история обыкновенной спички. С.54-62.
- [51] Рипан Р., Четяну И. Руководство к практическим работам по неорганической химии. Фосфор. *Электронный журнал Химия и химика*. **2008**. №2.

- [52] Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения. Москва. Химия. **1994**. 400с.
- [53] Медведев Ю., Басин Е. Фосфорные некрозы челюстей. *Врач*. **2012**. №1. С.21-25.
- [54] Акопян К.А. Состояние полости рта у наркозависимых больных с остеонекрозом челюстей принимающих наркотик «крокодил» (дезоморфин). *Вестник стоматологии и челюстно-лицевой хирургии*. **2012**. №1. С.16-19.
- [55] A.Jacquesson, M. Thevenin, J.M. Warnet, J.R. Claude, R. Truhaut. Accentuation of white phosphorus induced fatty liver by phenobarbitone in male rats compared to female rats. *Arch Toxicol Suppl*. **1979**. Vol.2. P.327-331.
- [56] A.J. Tafur, J.A. Zapatier, L.A. Idrovo, J.W. Oliveros, J.C. Garces. Bone marrow toxicity after yellow phosphorus ingestion. *Emerg Med J*. **2004**. Vol.21. No.2. P.259-260.
- [57] J.R. Condray. Elemental yellow phosphorus one-generation reproduction study in rats. IR-82-215. **1985**. IRD No.401-189. *Monsanto Company, St. Louis, MO*.
- [58] J. P. Whalen, N. O'donohue, L. Krook, E. A. Nunez. Pathogenesis of abnormal remodeling of bones: effects of yellow phosphorus in the growing rat. *anat. Rec*. **1973**. Vol.177. No.1. P.15-22.
- [59] Y.H. Budnikova, D.G. Yakhvarov, O.G. Sinyashin. Electrocatalytic eco-efficient functionalization of white phosphorus. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2005**. Vol.690. No.10. P.2416-2425.
- [60] A.F. Hess, M. Weinstock. The value of elementary phosphorus in rickets. *Am J Dis Child*. **1926**. Vol.32. No.4. P.483-496.
- [61] Врага надо знать в лицо: осторожно, желтый фосфор! *Газета «Обозреватель», Украина*. **17.07.2007**. obozrevatel.com/news/2007/7/.../180487.htm.
- [62] Мищенко М., Зикора А. Что происходит с фосфором? Комментарии специалистов. *Информационное агентство Униан, Украина*. 19.07.**2007**. <http://health.unian.net/rus/detail/185459>.
- [63] M.E. Walsh, C.M. Collins, C. Racine. Persistence of white phosphorus (P₄) particles in salt marsh sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **1996**. Vol.15. No.6. P.846-855.
- [64] M.R. Walsh, M.E. Walsh, C.M. Collins. Enhanced Natural Remediation of White-Phosphorus-Contaminated Wetlands through Controlled Pond Draining. *US Army Corps of Engineers® Cold Regions Research & Engineering Laboratory Prepared for U.S. Army environmental center U.S. army, Alaska*. **1999**. P.24.
- [65] R.J. Spangford, R. Renwick, T.-W. Chou, R. Wilson, R.T. Podoll, T. Mill, R. Parnas, R. Platz, D. Roberts. Environmental fate of white phosphorus/felt and red phosphorus/butyl rubber military screening smokes. *Final Report. SRI International, Menlo Park, CA. Contract No.DAMD17-82-C-2320. AD176922. Prepared by SRI International, Menlo Park, Calif., for U.S. Army Medical Research and Development Command*. **1985**. P.48.
- [66] J.C. Barber. Processes for the disposal and recovery of phossy water. Номер патента: US5549878, заявлен: 24 мая **1995**, выдан: 27 августа **1996**.
- [67] D.R. Coburn, J.D. DeWitt, J.V. Derby, E. Ediger. Phosphorus poisoning in waterfowl. *J. AM. Pharm. Asso*. **1950**. Vol.39. No.3. P.151-158.
- [68] B.D. Roebuck, M.E. Walsh, C.H. Racine, L. Reitsma, B. Steele, S.I. Nam. Predation of ducks poisoned by white phosphorus: Exposure and risk to predators. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **1994**. Vol.13. No.10. P.1613-1618.
- [69] G.L. Fletcher. The dynamics of yellow phosphorus in Atlantic cod and Atlantic salmon: biological half-times, uptake rates and distribution in tissues. *Environ Physiol Biochem*. **1974**. Vol.4. No.3. P.121-138.
- [70] P.M. Jangaard. Effects of elemental phosphorus on marine life. *Research & Development, Fisheries Research Board of Canada*. **1972**. P.313.
- [71] G.L. Fletcher. The acute toxicity of a yellow phosphorus contaminated diet to brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *Bull Environ Contam Toxicol*. **1973**. Vol.10. No.2. P.123-128.
- [72] W.J. Dyer, D.F. Hiltz, R.G. Ackman, J. Hingley, G.L. Fletcher. In Vivo Assimilation by Cod Muscle and Liver Tissue of Elemental Phosphorus from Polluted Sea Water. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*. **1970**. Vol.27. No.6. P.1131-1139.
- [73] D.E. Aiken, E.H. Byard. Histological Changes in Lobsters (*Homarus americanus*) Exposed to Yellow Phosphorus. *Science*. **1972**. Vol.176. No.4042. P.1434-1435.
- [74] Будникова Ю.Г., Сияшин О.Г., Яхваров Д.Г. Способ получения трифенилфосфина. *Патент РФ на изобретение № 2221805, приоритет от 09.07.2002*.
- [75] Сэран М.С., Брукс Дж.Р., Поттс Д.К. Способ извлечения элементарного фосфора из шлама (варианты). *Патент РФ на изобретение 2248937, приоритет от 25.02.2001. Владелец: Гленн Спрингс Холдингс, Инк. МПК: C01 B25/01*.

- [76] Саран М.С., Лаксбэкер Дж.У. Способ извлечения фосфора. Патент РФ на изобретение RU2005138348, приоритет от 26.05.2004.
- [77] Саран М.С. Способ удаления фосфора из шлама. Патент РФ на изобретение RU2281911, приоритет от 21.03.2002, опубликован 20.08.2006.
- [78] D.L. Campbell. Oxidation of Phosphy Water by Ozone. Army armament research and development command aberdeen proving ground md chemical systems lab. *Technical rept. Oct 76-Mar 77. ADA044753. 1977. P.18.*
- [79] R.E. Edwards, J.M. Sullivan, O.E. Moore. Recovery of Phosphates from Elemental Phosphorus-Bearing Wastes. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V. 1995. Chapter 8. P.88-100.*
- [80] G.J. Morgan. Recovery of phosphorus from sludge. *U.S. Patent Document. 4689121. 1987.*
- [81] J.-O. Jung. Fundamental study of the recovery and removal of white phosphorus from phosphorus sludge. *Environ. Eng. Res. 2005. Vol.10. No.1. P.38-44.*
- [82] C.N. Sturdivant, G.W. Luxbacher, M.S. Saran, K.R. Price. Removal of elemental phosphorus from mixtures with other solids. Номер патента: US6446812, заявлен: 19 ноября 1999, выдан: 10 сен 2002, Номер заявки: 09/443,589.
- [83] G.H. Scherbel, D.A. Crea, J.A. Keely, R.L. Andersen, B.L. Nichols. Process for treatment of phosphy water for recycling. Номер патента: US 4744971, заявлен: 14 ноября 1986, выдан: 17 мая 1988.
- [84] I.A. Jefcoat, S. Potluri. Removal of elemental phosphorus from electric furnace sludges of various origins. *Environmental Progress. 1995. Vol.14. No.2. P.84-87.*
- [85] A. Rodriguez, H.L. Bohn, G.V. Johnson. White phosphorus as a phosphatic fertilizer. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1972. Vol.36. No.2. P.364-366.*
- [86] R.H. Jackman, J.P. Lambert, H.P. Rothbaum. Red phosphorus as a fertilizer for grass-clover pasture. *N.Z. J agric. Res. 1970. Vol.13. No.2 P.232-241.*
- [87] A.K. White, W.W. Metcalf. Microbial Metabolism of Reduced Phosphorus Compounds. *Annu. Rev. Microbiol. 2007. Vol.61. P.379-400.*
- [88] Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаньи Д.М., Болормаа Ч., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. О разложении белого фосфора осадком сточных вод. *Учен.зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2011. Т.153. Кн.2. С.110-119.*
- [89] Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаньи Д.М., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Анаэробная детоксикация белого фосфора осадком сточных вод водоочистных сооружений. *Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Т.3. С.477.*
- [90] Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Овусу-Африйие К., Мбама Ж.Л., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Алимова Ф.К. Анаэробная биодegradация белого фосфора осадком сточных вод. *Материалы Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск. 2012. С.118-119.*
- [91] Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Возможность анаэробной детоксикации белого фосфора. *Бутлеровские сообщения. 2013. Т.33. №1. С.22-34.*
- [92] S.H. Han, Y.H. Zhuang, H.X. Zhang, Z.J. Wang, J.Z. Yang. Phosphine and methane generation by the addition of organic compounds containing carbon-phosphorus bonds into incubated Soil. *Chemosphere. 2002. Vol.49. No.6. P.651-657.*
- [93] R.O. Jenkins, A. Morris, P.J. Craig, A.W. Ritchie, N. Ostah. Phosphine generation by mixed – and monoseptic – cultures of anaerobic bacteria. *The Science of the Total Environment. 2000. Vol.250. No.1-3. P.73-81.*
- [94] J. Geng, X. Jin, Q. Wang, X. Niu, X. Wang, M. Edwards, D. Glindemann. Matrix bound phosphine formation and depletion in eutrophic lake sediment fermentation-simulation of different environmental factors. *Anaerobe. 2005. Vol.11. Issue 8. P.273-279.*
- [95] C. Haifeng, L. Ji'ang, Z. Yahui, D. Glindemann. Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation. *Science in China (Series B). 2000. Vol.43. No.2. P.162-168.*
- [96] D. Glindemann, M. Edwards, O. Schrems. Phosphine and methylphosphine production by simulated lightning – a study for the volatile phosphorus cycle and cloud formation in the earth atmosphere. *Atmospheric Environment. 2004. Vol.38. No.39. P.6867-6874.*
- [97] L. Zhipei, J. Shengfen, W. Baojun, Z. Tao, L. Shuangjiang. Preliminary investigation on the role of microorganisms in the production of phosphine. *Journal of Environmental Sciences. 2008. Vol.20. No.7. P.885-890.*
- [98] L.B. Celis-Garcia, G. Gonzales-Blanco, M. Meraz. Removal of sulfur inorganic compounds by a biofilm of sulfate reducing and sulfide oxidizing bacteria in a down-flow fluidized bed reactor. *Journal of chemical technology and biotechnology. 2008. Vol.83. No.3. P.260-268.*

- [99] R.I. Krieger. 2001. Handbook of Pesticide Toxicology. *Academic Press*. **2001**. P.1908. T.W. Clarkson. Chapter 61 – Inorganic and Organometal Pesticides. P.1357-1428.
- [100] N.S. Nath, I. Bhattacharya, A.G. Tuck, D.I. Schlupalius, P.R. Ebert. Mechanisms of Phosphine Toxicity. *Journal of Toxicology*. **2011**. Vol.2011. P.1-9.
- [101] F. Eismann, D. Glindemann, A. Bergmann, P. Kusch. Effect of free phosphine on anaerobic digestion. *Wat. Res.* **1997**. Vol.31. No.11. P.2771-2774.
- [102] B. Suppmann, G. Sawers. Isolation and characterization of hypophosphite--resistant mutants of *Escherichia coli*: identification of the FocA protein, encoded by the pfl operon, as a putative formate transporter. *Mol Microbiol*. 1994. Vol.11. No.5. P.965-982.
- [103] W.W. Metcalf, R.S. Wolfe. Molecular Genetic Analysis of Phosphite and Hypophosphite Oxidation by *Pseudomonas stutzeri* WM88. *Journal of bacteriology*. **1998**. Vol.180. No.21. P.5547-5558.
- [104] A.K. White, W.W. Metcalf. Isolation and biochemical characterization of hypophosphite/2-oxoglutarate dioxygenase. A novel phosphorus-oxidizing enzyme from *Pseudomonas stutzeri* WM88. *J Biol Chem*. **2002**. Vol.277. No.41. P.38262–38271.
- [105] B. Schink, V. Thiemann, H. Laue, M.W. Friedrich. *Desulfotignum phosphitoxidans* sp. nov., a new marine sulfate reducer that oxidizes phosphite to phosphate. *Arch Microbiol*. **2002**. Vol.177. No.5. P.381-391.
- [106] H. Ohtake, H. Wu, K. Imazu, Y. Anbe, J. Kato, A. Kuroda. Bacterial phosphonate degradation, phosphite oxidation and polyphosphate accumulation. **1996**. Vol.18. No.1-4. P.125-134.
- [107] H.A. Relyea, W.A. van der Donk. Mechanism and applications of phosphite dehydrogenase. *Bioorganic Chemistry*. **2005**. Vol.33. P.171-189.
- [108] K. Kaya, L.F. Morrison, G.A. Codd, J.S. Metcalf, T. Sano, H. Takagi, T. Kubo. A Novel Biosurfactant, 2-Acyloxyethylphosphonate, Isolated from Waterblooms of *Aphanizomenon flos-aquae*. *Molecules*. **2006**. Vol.11. No.7. P.539-548.
- [109] W.W. Metcalf, B.M. Griffin, R.M. Cicchillo, J. Gao, S.C. Janga, H.A. Cooke, B.T. Circello, B.S. Evans, W. Martens-Habben, D.A. Stahl, W.A. van der Donk. Synthesis of Methylphosphonic Acid by Marine Microbes: A Source for Methane in the Aerobic Ocean. *Science*. **2012**. Vol.337. No.6098. P.1104-1107.
- [110] H. Seto, T. Sasaki, S. Imai, T. Tsuruoka, H. Ogawa, A. Satoh, S. Inouye, T. Niida, N. Otake. Studies on the biosynthesis of bialaphos (SF-1293). 2. Isolation of the first natural products with a C-P-H bond and their involvement in the C-P-C bond formation. *J Antibiot*. **1983**. Vol.36. No.1. P.96-98.
- [111] B.K. Singh, A. Walker. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiol Rev*. **2006**. Vol.30. No.3. P.428-471.
- [112] G. Hanrahan, T.M. Salmassi, C.S. Khachikian, K.L. Foster. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. *Talanta*. **2005**. Vol.66. No.2. P.435-444.
- [113] E.J. Griffith, C. Ponnampereuma, N.W. Gabel. Phosphorus, a key to life on the primitive Earth. *Origins of Life*. **1977**. Vol.8. No.2. P.71-85.
- [114] V.S. Mambo, M. Yoshida, S. Matsuo. Partition of arsenic and phosphorus between volcanic gases and rock. Part I: analytical data and magmatic conditions of Mt. Usu, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. **1991**. Vol.46. No.1-2. P.37-47.
- [115] G.R. Howland, P. Harteck., R.R. Reeves. The role of phosphorus in the upper atmosphere of Jupiter. *Icarus*. **1979**. Vol.37. No.1. P.301-306.
- [116] J.P. Ferris, R. Benson. Diphosphine is an intermediate in the photolysis of phosphine to phosphorus and hydrogen. *Nature*. **1980**. Vol.285. P.156-157.
- [117] J.P. Ferris, A. Bossard, H. Khwaja. Mechanism of phosphine photolysis. Application to Jovian atmospheric photochemistry. *J. Am Chem Soc*. **1984**. Vol.106. No.2. P.318-324.
- [118] J.P. Ferris, H. Khwaja. Laboratory simulations of PH₃ photolysis in the atmospheres of Jupiter and Saturn. *Icarus*. **1985**. Vol.62. P.415-424.
- [119] J. Roels, W. Verstaete. Biological formation of volatile phosphorus compounds. *Bioresource Technology*. **2001**. Vol.79. No.3. P.243-250.
- [120] J. Roels, G. Huyghe, W. Verstraete. Microbially mediated phosphine emission. *Science of the Total Environment*. **2005**. Vol.338. No.3. P.253-265.
- [121] J.B.M. Klok, P.L.F. van den Bosch, C.J.N. Buisman, A.J.M. Stams, K.J. Keesman, A.J.H. Janssen. Pathways of Sulfide Oxidation by Haloalkaliphilic Bacteria in Limited- Oxygen Gas Lift Bioreactors. *Environ. Sci. Technol*. **2012**. Vol.46. No.14. P.7581-7586.